

METHOD TO REDUCE RESISTANCE OF P-TYPE COMPOUND SEMICONDUCTOR

Publication number: JP9266218

Publication date: 1997-10-07

Inventor: FUJITA YUKIHISA

Applicant: NIPPON STEEL CORP

Classification:

- International: H01L33/00; H01L21/205; H01L21/268; H01L21/365; H01L21/428; H01S5/00; H01S5/323; H01L33/00; H01L21/02; H01S5/00; (IPC1-7): H01L21/428; H01L21/205; H01L21/268; H01L21/365; H01L33/00; H01S3/18

- european:

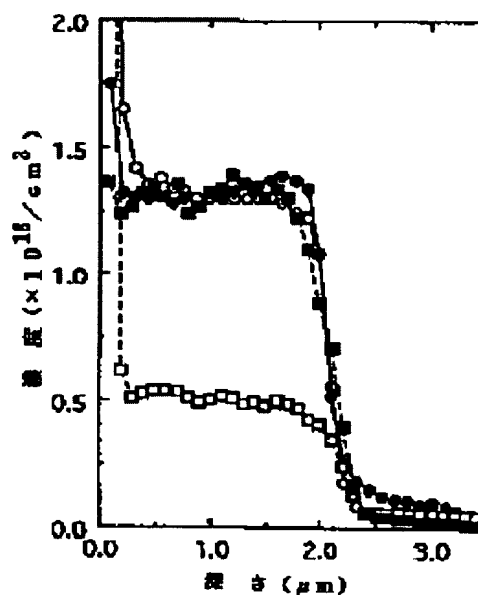
Application number: JP19960074645 19960328

Priority number(s): JP19960074645 19960328

Report a data error here

Abstract of JP9266218

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the method to reduce resistance of a P-type II-VI compound semiconductor or a gallium nitride compound semiconductor of low resistance without conducting annealing after growth of crystal. **SOLUTION:** A pulse laser, having the energy in excess of the energy of the forbidden band width of a P-type compound semiconductor, is emitted to P-type II-VI compound semiconductor grown epitaxially by MOCVD method or to a gallium nitride compound semiconductor, the coupling of P-type impurities and hydrogen is cut off by the electric effect of the carrier grown from the electron-hole pair by the above-mentioned pulse laser, and hydrogen is removed from the P-type compound semiconductor.



—●— N (レーザー照射なし)
—○— H (レーザー照射なし)
--■-- N (レーザー照射後)
--□-- H (レーザー照射後)

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-266218

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L	21/428		H 0 1 L 21/428	
	21/205		21/205	
	21/268		21/268	Z
	21/365		21/365	
	33/00		33/00	D

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-74645

(22) 出願日 平成8年(1996)3月28日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 藤田 恭久

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日

本製鐵株式会社技術開発本部内

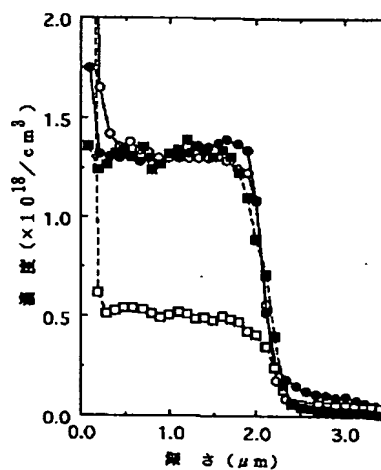
(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 p型化合物半導体の低抵抗化方法

(57) 【要約】

【課題】 結晶成長後アニーリングを行なうことなく低抵抗なp型II-VI族化合物半導体または窒化ガリウム系化合物半導体を低抵抗化する方法を提供する。

【解決手段】 MOCVD法によりエピタキシャル成長させたp型II-VI族化合物半導体または窒化ガリウム系化合物半導体に、それらp型化合物半導体の禁制帯幅のエネルギー以上のエネルギーをもつパルスレーザを照射して、このパルスレーザによって生成した電子-正孔対から生成したキャリアの電気的効果によりp型不純物と水素との結合を切り、p型化合物半導体内から水素を除去する低抵抗化方法。



—●— N (レーザ照射なし)
—○— H (レーザ照射なし)
---■--- N (レーザ照射後)
---□--- H (レーザ照射後)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機金属気相成長方法により基板上に成長させたp型II-V族化合物半導体を低抵抗化するための方法であって、

前記p型II-V族化合物半導体の禁制帯幅以上のエネルギーをもつ波長より短い波長のパルスレーザ光を前記p型II-V族化合物半導体の表面に照射することにより、前記p型II-V族化合物半導体内に電子-正孔対を発生させて、前記p型II-V族化合物半導体内のp型不純物と水素との結合を該電子-正孔対から生成したキャリアの電気的効果により切断し、該水素を前記p型II-V族化合物半導体内から除去することを特徴とするp型化合物半導体の低抵抗化方法。

【請求項2】 有機金属気相成長方法により基板上に成長させたp型窒化ガリウム系化合物半導体を低抵抗化するための方法であって、

前記p型窒化ガリウム系化合物半導体の禁制帯幅以上のエネルギーをもつ波長より短い波長のパルスレーザ光を前記p型窒化ガリウム系化合物半導体の表面に照射することにより、前記p型窒化ガリウム系化合物半導体内に電子-正孔対を発生させて、前記p型窒化ガリウム系化合物半導体内のp型不純物と水素との結合を該電子-正孔対から生成したキャリアの電気的効果により切断し、該水素を前記p型窒化ガリウム系化合物半導体内から除去することを特徴とするp型化合物半導体の低抵抗化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、p型化合物半導体の低抵抗化方法に関し、特に有機金属気相成長方法により基板上に成長させたp型II-V族化合物半導体またはp型窒化ガリウム系化合物半導体を低抵抗化する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】II-V族化合物半導体や窒化ガリウム系化合物半導体（以下、これらを総称して、単に、化合物半導体と称する）は、紫外領域や青色領域の発光素子を作製するための有力な候補となっており、その実用化に向けて様々な研究がなされている。

【0003】これらの化合物半導体を用いた発光素子是有機金属気相成長法を用いて作製する上での問題の一つに、p型のII-V族化合物半導体や窒化ガリウム系化合物半導体の抵抗が高いという点がある。例えばp型II-V族化合物半導体の一つであるZnSeの抵抗率は約 $100\Omega\text{cm}$ 以上であり、また窒化ガリウム系化合物半導体のGa_{0.49}Nでは $10^8\Omega\text{cm}$ と非常に高く、発光素子、特にシングルヘテロやダブルヘテロ構造をもつ半導体レーザの場合、このp型層を低抵抗化しなければ実用化が難しいとさえ言われている。

【0004】このp型化合物半導体の抵抗が高い原因

は、例えば有機金属気相成長（MOCVD）法により、p型II-V族化合物半導体を成長させる場合にはp型不純物となる窒素（N）の供給源としてアンモニア（NH₃）が使用されており、アンモニア中の水素（H）がII-V族化合物半導体成長中にII-V族化合物半導体結晶内に取り込まれ、この水素がアクセプターとなる窒素と結合してこれを補償しているためと考えられている。これは窒化ガリウム系化合物半導体でも同様であり、窒化ガリウム系化合物半導体の窒素供給源となるアンモニア中の水素がp型不純物と結合して補償されてしまい高抵抗になり、p型というよりはi型の化合物半導体となるのみである。

【0005】従来、このp型化合物半導体の低抵抗化を行なうための方法として、例えば特開平5-206520号公報には、p型II-V族化合物半導体を低抵抗化する方法が、また、特開平5-183189号公報にはp型窒化ガリウム系化合物半導体を低抵抗化する方法がそれぞれ開示されている。これら各公報の方法は、いずれも気相成長法によりp型不純物をドーパしたp型化合物半導体を形成した後、300℃または400℃以上のアニーリングを行なうことで、熱的に窒素と水素の結合を切ってp型化合物半導体内から水素を除去し、低抵抗化しているものである。

【0006】また、Depuydら（Appl.Phys.Lett. 57, 2127(1991)）によれば、分子線エピタキシャル成長（MBE）法により、水素のない状態で活性窒素ビームを照射しつつZnSeを成長させることで、ZnSe中に始めから水素が取り込まれないようにしてp型ZnSeを成長させる方法が開示されているが、再現性や生産性が悪いという欠点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、p型化合物半導体の結晶成長後、上記各公報のように高温のアニーリングを行なった場合、ZnSeではSe空孔欠陥が発生したり、また、複数の化合物半導体を多数積層した構造、例えば超格子構造などの場合に、各層中の原子が相互に拡散して所望の特性が得られなくなるといった問題がある。また、窒化ガリウムの場合には基板としてp型化合物半導体層との熱膨張係数の差によってクラックが発生する恐れもある。

【0008】また、MBE法を用いた場合には、MBE法自体が蒸気圧の高い2種類以上の元素を含む系の成長が非常に難しいという欠点があり、化合物半導体の成長ではその結晶の組成制御が難しく、再現性が悪いといった問題がある。

【0009】そこで、本発明の目的は、MOCVD法により成長させたp型II-V族化合物半導体またはp型窒化ガリウム系化合物半導体において、アニールを行なうことなく低抵抗化するための方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための請求項1記載の本発明は、有機金属気相成長方法により基板上に成長させたp型II-VI族化合物半導体を低抵抗化するための方法であって、前記p型II-VI族化合物半導体の禁制帯幅以上のエネルギーをもつ波長より短い波長のパルスレーザ光を前記p型II-VI族化合物半導体の表面に照射することにより、前記p型II-VI族化合物半導体内に電子-正孔対を発生させて、前記p型II-VI族化合物半導体内のp型不純物と水素との結合を該電子-正孔対から生成したキャリアの電気的効果により切断し、該水素を前記p型II-VI族化合物半導体内から除去することを特徴とするp型化合物半導体の低抵抗化方法である。

【0011】また、上記目的を達成するための請求項2記載の本発明は、有機金属気相成長方法により基板上に成長させたp型窒化ガリウム系化合物半導体を低抵抗化するための方法であって、前記p型窒化ガリウム系化合物半導体の禁制帯幅以上のエネルギーをもつ波長より短い波長のパルスレーザ光を前記p型窒化ガリウム系化合物半導体の表面に照射することにより、前記p型窒化ガリウム系化合物半導体内に電子-正孔対を発生させて、前記p型窒化ガリウム系化合物半導体内のp型不純物と水素との結合を該電子-正孔対から生成したキャリアの電気的効果により切断し、該水素を前記p型窒化ガリウム系化合物半導体内から除去することを特徴とするp型化合物半導体の低抵抗化方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態を説明する。

【0013】本発明を適用したp型化合物半導体の低抵抗化方法は、MOCVD法により、p型不純物がドーパされたp型化合物半導体の抵抗を下げるものであり、基板上に成長させたp型化合物半導体に対して、禁制帯幅のエネルギーの波長より短い波長のパルスレーザ光を照射する。これにより、化合物半導体結晶中に大量の電子が注入されて、電子-正孔対が形成される。そして、この電子-正孔対から生成したキャリアによる電気的効果がp型化合物半導体中でp型不純物と水素との結合を切断して、p型化合物半導体から水素を抜き取り、p型化合物半導体の内部全体にわたりp型不純物をアクセプターとして活性化させ、低抵抗のp型化合物半導体を得る。

【0014】本発明を適用して低抵抗化するp型化合物半導体としては、例えば下記表1に示すようなp型化合物半導体であり、II-VI族化合物半導体であればp型不純物としてドーパされる窒素をアンモニア(NH₃)またはターシャリーブチルアミンをその供給源としてMOCVD法によりエピタキシャル成長させたもの、また、p型窒化ガリウム系化合物半導体であればp

型不純物としてMg、Znなどをドーパしたものである。

【0015】

【表1】

材料	禁制帯幅エネルギー (eV)	波長 (nm)
II-VI族		
ZnSe	2.67	464
ZnS	3.54-3.8	326-350
ZnSSe	2.67-3.54	350-464
MgZnSSe	2.67-4.5	276-464
ZnTeSe	2.26-2.67	464-549
窒化ガリウム系		
GaN	3-3.87	320-410
InGaN	2-3.87	320-640
AlGaN	3-6	210-410
InAlGaN	2-6	210-620

【0016】用いるパルスレーザとしては、低抵抗化するp型化合物半導体の禁制帯幅エネルギーを有する波長より短い波長、すなわち、禁制帯幅エネルギーより高いエネルギーの波長であることが必要である。これは、禁制帯幅のエネルギー波長よりレーザの波長が長いと、そのエネルギーによりp型化合物半導体内に電子を注入することができないためである。

【0017】用いることのできる具体的なレーザとしては、前記表1に示したp型化合物半導体を低抵抗化する場合には、例えばArFエキシマレーザ(波長193nm)、KrFエキシマレーザ(波長248nm)、XeClエキシマレーザ(波長308nm)、XeFエキシマレーザ(波長351nm)、窒素レーザ(波長337nm)およびNd:YAGレーザの第3高調波(波長335nm)などを用いることができる。

【0018】これらのレーザ光はいずれもその波長が短く、化合物半導体内部へはほとんど入り込まない。これは通常結晶内へレーザが入り込む深さはレーザ光の波長に依存するためであり、上記各レーザのうち、最も波長の長いXeFエキシマレーザ(波長351nm)でも、化合物半導体表面から0.35μm程度である。

【0019】したがって、レーザ光によって発熱する部分は化合物半導体表面の極浅い部分だけであり、もし、レーザ光の加熱により熱的に水素を解離させるとすると、化合物半導体の十分深くレーザ光を入り込ませて加熱する必要があるが、化合物半導体を加熱するためには、その化合物半導体の禁制帯幅エネルギーより短い波長でなければ化合物半導体は発熱しないため、化合物半導体の禁制帯幅エネルギーより短い波長では、その内部まで熱的解離により低抵抗化されることはできない。この点、本発明では、このようなレーザによる発熱を利用して生じる電子-正孔対から生成したキャリアの電気的

効果によってp型不純物と水素との結合を切断しているものであるから、電子-正孔対から生成したキャリアがp型化合物半導体内部にまで行き渡りの素子形成に十分な深さまで低抵抗化できるのである。

【0020】パルスレーザの照射密度は、 $500\text{W}/\text{cm}^2 \sim 10\text{MW}/\text{cm}^2$ が好ましい。これは $500\text{W}/\text{cm}^2$ 未満の場合には、p型化合物半導体表面（レーザ照射面）での多光吸収が効率よく起こらないため電子や正孔のエネルギーが小さく電子-正孔対から生成したキャリアによるp型不純物と水素との結合を切ることができないためであり、一方、 $10\text{MW}/\text{cm}^2$ を越える場合には、p型化合物半導体表面にダメージを与える可能性があるため好ましくない。

【0021】パルス幅（パルスレーザ照射時間）は、照射する回数にもよるが1パルス当たり $1\mu\text{sec}$ 以下が好ましく、これは、パルスレーザの照射によるp型化合物半導体への熱的影響をさけるためであり、また、本発明においては、レーザ照射による熱的エネルギーによってp型不純物と水素との結合を切るものではないので、このような極僅かな照射時間でよいものである。

【0022】

【実施例】以下、添付した図面を参照して、本発明の一実施例を説明する。

【0023】実施例1

本実施例1は、本発明を適用し、p型ZnSeを低抵抗化したものである。

【0024】本実施例1で低抵抗化する試料は、光MOCVD装置を用いて、GaAs基板上に下記の成長条件によってp型ZnSeをエピタキシャル成長させたものである。

原料ガス ジメチル亜鉛
ジメチルセレン
p型不純物源 窒素
窒素供給源 アンモニア (NH_3)
光源 超高圧水銀ランプ 500W
成長温度（基板温度） 350°C
成長時の装置内圧力 7.6Torr
膜厚 $2\mu\text{m}$

以上の条件により、GaAs基板上に成長させたp型ZnSe（パルスレーザ照射前）の抵抗率は高く、約 $100\Omega\text{cm}$ 程度であり、このp型ZnSeの窒素濃度と水

原料ガス トリメチルガリウム
アンモニア

p型不純物源 マグネシウム (Mg)
マグネシウム供給源 ビスシクロペンタジエニルマグネシウム
成長温度（基板温度） 900°C
成長時の装置内圧力 760Torr
膜厚 $2\mu\text{m}$

以上の条件により、SiC基板上に成長させたp型Ga

As（パルスレーザ照射前）の抵抗率は高く、約 $10^8\Omega$

cm程度であり、このp型GaAsの窒素濃度と水素濃度をSIMS（2次イオン質量分析）により分析したところ、窒素濃度は、 1.3×10^{18} 個/ cm^3 、水素濃度は、 1.3×10^{18} 個/ cm^3 であった。

【0025】そして、この試料のp型ZnSe表面に下記条件によりパルスレーザの照射を行なった。

パルスレーザ光源 ArFエキシマレーザ

波長 193nm (ZnSeの禁制帯幅 2.67eV ($=464\text{nm}$))

光照射密度 $1\text{MW}/\text{cm}^2$

パルス幅 10nsec

照射パルス数 10パルス (10Hz 、1秒間に10回照射)

このパルスレーザを照射した結果（SIMSによる分析の結果）、窒素濃度は、 1.3×10^{18} 個/ cm^3 、水素濃度は、 4.9×10^{17} 個/ cm^3 となった。また、その電気的特性は、キャリア濃度が 3.0×10^{17} 個/ cm^3 、抵抗率 $0.38\Omega\text{cm}$ （ホール測定の結果）となり抵抗率がパルスレーザ照射前と比較して明らかに低下していることが分かる。

【0026】以上のパルスレーザ照射前後における窒素濃度と水素濃度のSIMS分析結果を図1に示す。

【0027】この図から、レーザ照射後は、厚さ $2\mu\text{m}$ のp型ZnSeの内部略全てにわたり水素濃度が低くなって、p型の抵抗率に影響を与える水素が除去されていることが分かる。したがって、パルスレーザの照射によって、p型ZnSeがその内部まで低抵抗化される。

【0028】また、照射したパルスレーザは、p型ZnSe内部へその波長と略同じ深さしか侵入しないため、p型ZnSe内部の熱的影響、例えばクラックの発生や原子の熱的拡散やSeの抜け出しなどは見られなかった。したがって、本発明を適用することで、アニールによる熱的影響を防止するための対策、例えば主に窒素の散逸を防止するためのp型ZnSe上のキャップ層の形成は不要となる。

【0029】実施例2

本実施例2は、本発明を適用し、p型GaNを低抵抗化したものである。

【0030】本実施例2で低抵抗化する試料は、MOCVD装置を用いて、SiC基板上に下記の成長条件によりp型GaNをエピタキシャル成長させたものである。

cm程度であり、このp型GaNの窒素濃度と水素濃度をSIMS（2次イオン質量分析）により分析したところ、窒素濃度は、 1.3×10^{18} 個/ cm^3 、水素濃度は、 1.3×10^{18} 個/ cm^3 であった。

ろ、マグネシウム濃度は、 3.0×10^{18} 個/cm³、水素濃度は、 5.5×10^{18} 個/cm³であった。

【0031】そして、この試料を低抵抗化するためにp型GaN表面に下記条件によりパルスレーザの照射を行った。

パルスレーザ光源 ArFエキシマレーザ

波長 193nm (GaNの禁制帯幅3.0~3.5eV (=413~354nm))

光照射密度 1MW/cm²

パルス幅 10nsec

照射パルス数 10パルス (10Hz、1秒間に10回照射)

このパルスレーザを照射した結果 (SIMSによる分析の結果)、p型GaNの内部略全部にわたり、マグネシウム濃度は、 3.0×10^{18} 個/cm³、水素濃度は、 1.8×10^{18} 個/cm³となった。また、その電気的特性は、キャリア濃度が 2.0×10^{17} 個/cm³、抵抗率 $2.0 \Omega \text{cm}$ (ホール測定の結果)となり抵抗率がパルスレーザ照射前と比較して明らかに低下していることが分かる。このようにp型GaNの内部略全てにわたり水素濃度が低くなって、p型の抵抗率に影響を与えている水素が除去され、p型GaNがその内部まで低抵抗化されたものである。

【0032】また、照射したパルスレーザは、p型GaN内部へその波長と略同じ深さしか侵入しないため、p型GaN内部の熱的影響、例えばクラックの発生や原子の熱的拡散などは見られなかった。したがって、本発明を適用することで、アニールによる熱的影響を防止するための対策、例えばp型ZnSe上のキャップ層の形成や窒素雰囲気での加圧アニールなどは不要となる。

【0033】ここで、以上説明した実施例1および実施例2においてパルスレーザ照射に用いた装置について説明する。

【0034】図2はパルスレーザ照射装置の概略図である。この装置は、レーザ発生装置1によってパルスレーザを発生し、このレーザ光が、ミラー2および集光レンズ3を介してガスバージボックス4内に載置されている試料10に照射される。ガスバージボックス4には、その内部に試料10を平面移動するためのX-Yステージ

5が設けられており、また、不活性ガスをガスバージボックス4内に供給するための不活性ガス供給源 (不図示) や真空ポンプ (不図示) が設けられている。

【0035】この装置による上記各実施例1および2におけるパルスレーザの照射は、常温、常圧 (または減圧) で、ガスバージボックス4内を窒素充填 (常圧または減圧) し、X-Yステージ5を動作させることで、試料 (基板) 10全面に均一にレーザ光が照射されるようにしたものである。なお、いうまでもないが、本発明はこのような構成のレーザ照射装置を用いることに限定されるものではなく、パルスレーザ照射を行ない得るものであればよい。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明よれば、MOCVD法によりエピタキシャル成長させたp型III-V族化合物半導体または窒化ガリウム系化合物半導体に、それらp型化合物半導体の禁制帯幅のエネルギー以上のエネルギーをもつパルスレーザを照射して、このパルスレーザによって生成した電子-正孔対から生成したキャリアの電気的効果によりp型不純物と水素との結合を切り、p型化合物半導体内から水素を除去することとしたので、高温熱処理を行うことなくp型化合物半導体を低抵抗化することができる。したがって、熱処理を行う場合のように、その熱的影響を防止するための対策が不要となり、熱による原子の不必要な拡散の生じていない高品質な低抵抗化p型化合物半導体を短時間で得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

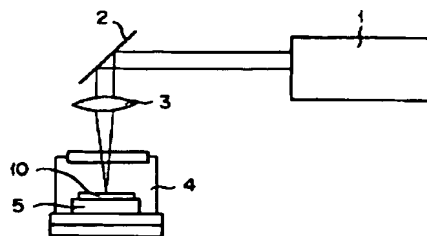
【図1】 本発明を適用した実施例1のSIMS分析結果を示す図面である。

【図2】 パルスレーザ照射装置の概略図である。

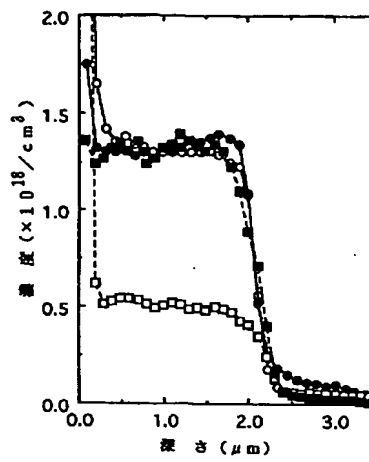
【符号の説明】

- 1…レーザ発生装置、
- 2…ミラー、
- 3…集光レンズ、
- 4…ガスバージボックス、
- 5…X-Yステージ、
- 10…試料。

【図2】



【図1】



●— N (レーザー照射なし)
 ○— H (レーザー照射なし)
 ■--- N (レーザー照射後)
 □--- H (レーザー照射後)

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
 H01S 3/18

識別記号 庁内整理番号

FI
 H01S 3/18

技術表示箇所